UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY
DEC 30 1916

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Breslau.

„Über die Konstitution von Zinkblende, Wurtzit und Hauerit."

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen

Philosophischen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

eingereicht und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Max Matzke.

Sonnabend, den 26. September 1914, mittags 12 Uhr
in der Aula Leopoldina

Vortrag über
„Die Nickelerzlagerstätte von Frankenstein in Schlesien"
und Promotion.

Breslau 1914.
Druck von Graß, Barth & Comp. (W. Friedrich

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. C. Hintze.

Examen rigorosum fand statt am 3. August 1914.

549.2
M43u

Meinen Eltern
in Dankbarkeit

gewidmet.

Zu ganz besonderem Dank fühle ich mich Herrn Privatdozenten

Dr. A. Beutell

verpflichtet, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke. Die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben und das außerordentliche Interesse, welches er mir gegenüber bekundete, werden mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/uberdiekonstitut00matz

„Über die Konstitution von Zinkblende, Wurtzit und Hauerit."

Von

Max Matzke.

Nachdem A. Beutell (Habilitationsschrift, Breslau 1912, Zentralbl. f. Min. S. 316 u. ff.) die Konstitutionsformeln für Arsenkies, Glaukodot und Glanzkobalt und im Anschluß daran E. Arbeiter (Inaugural-Dissertation, Breslau 1913) diejenigen für Markasit und Pyrit festgestellt hatte, erschien es interessant, auch die dimorphe Gruppe der Monosulfide nach dieser Richtung zu untersuchen.

Als Vertreter wählte ich die beiden Modifikationen des in der Natur vorkommenden Schwefelzinks, Zinkblende und Wurtzit.

Nach einem chemischen Unterschied dieser beiden Mineralien ist schon mehrfach geforscht worden. Was ihren Gehalt an Schwefel anbetrifft, so behauptet J. Weber in seiner Arbeit „Beiträge zur Kenntnis einiger polymorpher Körper", (Groth, Zeitschr. f. Kryst. 1908, 44; S. 212 u. ff.), daß bei Zinkblende ein Überschuß, und bei Wurtzit ein Mangel an Schwefel zu konstatieren sei. Dies beweist er einerseits durch Umrechnung der bei Hintze (Handbuch der Mineralogie, S. 592—594) angeführten Analysen, von denen der größere Teil seine Behauptung bestätigt und andererseits durch eigene Versuche. Er analysierte Blende aus Santander, indem er eine Probe mit Soda und Salpeter schmolz, den Schwefel durch Fällen mit Baryumchlorid bestimmte, das Zink als basisch kohlensaures Zink fällte und als Zn O wog. Bei diesen Untersuchungen erhielt er stets einen Überschuß an Schwefel, der 1—2 % betrug. Bei Wurtzit von Přibram, den er auf gleiche Weise behandelte, fand er „vielfach weniger Schwefel, als dem Verhältnis Zn : S entspricht. Dieses Minus ist ebensowenig eine konstante Zahl, wie bei der Blende das Zuviel."

I. Teil.

Zinkblende und Wurtzit.

Bevor ich auf die eigentliche Untersuchung der Konstitution der beiden Mineralien einging, hielt ich es für angebracht, diese Behauptung

Webers einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen. Zu diesem Zweck analysierte ich zwei Zinkblenden und zwei Wurtzite von verschiedenen Fundorten.

Die Analysen ergaben:

1. Blende von Laurenburg (Nassau):

Zn	65,38 %
S	32,75 %
Fe	0,90 %
Pb	0,36 %
Cu	0,35 %
Sn	0,05 %
Unl. Rückst.	0,16 %
	99,95 %

2. Blende von Picos de Europa (Spanien):

Zn	65,44 %
S	33,38 %
Sn	0,45 %
Fe	0,40 %
	99,67 %

3. Wurtzit von Přibram (Böhmen):

Zn	62,64 %
S	32,10 %
Fe	2,43 %
Cd	1,84 %
Pb	0,41 %
Unl. Rückst.	0,30 %
	99,72 %

4. Wurtzit von Albergaria velha (Portugal):

Zn	59,70 %
S	32,90 %
Fe	6,02 %
Cd	1,07 %
Pb	0,15 %
Unl. Rückst.	0,13 %
	99,97 %

Das Atomverhältnis von Metall zu Schwefel ist bei

	M.	S.
Analyse I . . .	1,0	: 1,0
Analyse II . . .	1,0	: 1,0
Analyse III . . .	1,0	: 1,0
Analyse IV . . .	1,0	: 1,0

Diese Zahlen zeigen nahezu das Verhältnis 1 : 1; sie ergeben weder einen Überschuß an Schwefel bei dem einen, noch einen Mangel bei dem anderen Erz. Immerhin läßt sich aus den Resultaten dieser wenigen Analysen ein allgemeiner Schluß nicht ziehen. Es mußte also durch weitere Experimente nachgewiesen werden, ob die Zinkblende tatsächlich zuviel Schwefel besitzt, und ob diese Erscheinung als Unterscheidungsmerkmal der beiden dimorphen Erze angesprochen werden kann.

Ein Überschuß von Schwefel ist in dreierlei Form möglich:

1. als freier Schwefel,
2. als Schwefel in fester Lösung und
3. in Form von höheren Sulfiden.

Freier Schwefel läßt sich mit Hilfe der Vakuumdestillation leicht nachweisen, da er im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist und bei 50—60° vollständig sublimiert. Selbst geringe Mengen von 0,5—1 mg werden an einer kalten Stelle im Glasrohr als deutlich weißer Anflug sichtbar. Ich erhitzte daher 0,5 g gepulverte Zinkblende von Picos de Europa und Laurenburg im Vakuum einer Beutellschen Quecksilberluftpumpe (Centralbl. f. Mineralog. 1911, S. 491; Jahresber. d. Schles. Ges. 1910, S. 1; Chemikerztg. 1910, Nr. 150) im Wasserbade bis auf 100°. Hätte die Zinkblende nach Angabe von J. Weber einen Überschuß von 1—2 % Schwefel, so müßten in diesem Falle 5—10 mg Schwefel abdestilliert worden sein. Ich konnte aber weder einen Anflug von sublimiertem Schwefel, noch einen Gewichtsverlust der Zinkblende feststellen.

In dem Glauben, daß vielleicht nur unwägbare Spuren von freiem Schwefel in der Blende enthalten sein könnten, brachte ich eine noch schärfere Methode zum Nachweis von freiem Schwefel in Anwendung. A. Beutell (Centralblatt f. Min. etc., Jahrg. 1913, S. 758—767) hat in seiner Arbeit über die Zersetzung des Hauerits nachgewiesen, daß geringe Spuren freien Schwefels im Vakuum ein Stück blankes Silberblech nach kurzer Zeit schwärzen. In ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr schloß ich etwa 0,5 g Zinkblende und ein Stück Silberblech so ein, daß eine Berührung beider nicht stattfinden konnte. Dieses Rohr wurde durch einen

Schliff mit der Quecksilberluftpumpe verbunden. Nachdem auf höchstes Vakuum ausgepumpt worden war, wurde das im Rohr befindliche Silberblech mit einer Bunsenflamme schwach erhitzt, um es von Oxyd zu befreien. (Nach Angabe von Beutell in oben erwähnter Arbeit.) Nach einiger Zeit wurde das Glasrohr durch Abschmelzen von der Pumpe getrennt. Bei Anwesenheit einer äußerst geringen Spur freien Schwefels wäre das Silberblech geschwärzt worden. Dies trat aber selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vakuum nicht ein. Diese Untersuchung wurde sowohl an Zinkblendekrystallen, als auch an gepulverter Blende vorgenommen. Zur Verwendung kamen Blenden von 5 verschiedenen Fundorten: 1. Laurenburg, 2. Ems, 3. Andreasberg (Harz), 4. Picos de Europa (Spanien) und 5. Sonora (Neu-Mexiko).

Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß Schwefel in fester Lösung vorhanden war, und daß deshalb seine Verdampfungstemperatur im Vakuum höher liegen konnte, mußte ich noch einige Destillationsversuche bei höheren Temperaturen ausführen. Zum Erhitzen diente ein elektrischer Ofen mit gürtelförmiger Erhitzungszone. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements aus Platin und Platinrhodium bestimmt, das mit einem Siemensschen Voltmeter verbunden war. Auf diesem konnten die Versuchstemperaturen direkt abgelesen werden. Ein mit Zinkblendepulver gefülltes Glasrohr, das an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen war, wurde bis zum völligen Vakuum ausgepumpt. Erst jetzt wurde mit dem Erhitzen begonnen. Allmählich wurde die Temperatur bis auf 400° gesteigert. Eine wahrnehmbare Veränderung trat nicht ein. Erst nachdem 430° überschritten waren, fand Gasentwicklung statt, die mit Hilfe des an der Pumpe angebrachten Spektralrohres deutlich wahrnehmbar war und bei 450° ihr Maximum erreichte. Gleichzeitig wurde an einer kalten Stelle des Glasrohres ein Anflug sichtbar, der sich schichtenweise absetzte und von gelb in braun und allmählich in schwarz überging. Es sei noch bemerkt, daß Gasentwicklung und Anflug bei der reinen spanischen Blende schwächer waren, als bei der Laurenburger. Bei einer stark verunreinigten, schwarzen Blende aus Freiberg in Sachsen war die Gasentwicklung so groß, daß das Quecksilbermanometer an der Pumpe um 1 cm zurückging; ein Zeichen dafür, daß bei diesem Vorgang die Beimengungen eine gewisse Rolle zu spielen scheinen. Nachdem 600° erreicht waren, wurde der Versuch abgebrochen, und nach völliger Abkühlung des Erzpulvers unter Vakuum wurde die Röhre geöffnet. Der Teil der Röhre, welcher den Anflug enthielt, wurde besonders herausgeschnitten und mit Salpetersäure behandelt, die das Destillat vollkommen löste. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure wurde der Rückstand mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Beim

Einleiten von Schwefelwasserstoff färbte sich die Lösung schwach braun, jedoch fiel ein Niederschlag nicht aus. Wahrscheinlich handelte es sich um Spuren von Cd S, Sb und As. Letzteres wurde in einigen Blenden und auch im Wurtzit durch Behandeln mit Cl O Na mit Bestimmtheit nachgewiesen. Um zu zeigen, daß in dem Anflug kein freier Schwefel vorhanden war, wurde ein anderes Mal das Stück Glasrohr mit dem Destillat im Vakuum auf 60° erwärmt. Der Anflug blieb hierbei unverändert. Durch alle diese Versuche ist bewiesen, daß die Zinkblende keinen freien Schwefel enthält.

Abweichend von diesen 5 genannten Blenden verhielten sich die schon vorher erwähnte schwarze Freiberger und eine durch Markasit verunreinigte Blende aus Jasper County, Missouri. Beide zeigten Spuren von freiem Schwefel, der sowohl mit Silberblech, als auch beim Erhitzen im Vakuum als weißer Anflug wahrgenommen werden konnte. Wurtzit von Přibram hatte dieselbe Eigenschaft. Bei näherer Untersuchung dieser Erze stellte es sich jedoch heraus, daß sie nur im gepulverten Zustande nach längerem Liegen an der Luft freien Schwefel enthielten, während unzerkleinerte Krytallmassen im Vakuum auf Silberblech keine Wirkung ausübten. Da die in der Natur vorkommenden reinen Varietäten von Zinkblende nur sehr schwer von der Luft angegriffen werden, ist die Annahme berechtigt, daß der freie Schwefel durch Oxydation der Beimengungen Fe S und Cd S entstanden sein kann. Durch weitere Versuche soll später gezeigt werden, daß diese Annahme sich bestätigte.

Die Ansicht, daß der Unterschied der beiden dimorphen Reihen der Monosulfide, deren Anfangsglieder Zinkblende und Wurtzit sind, in der Verschiedenheit ihrer Konstitution zu suchen sei, vertritt Groth in seiner „Tabellarischen Übersicht“ (1898, S. 19): „Das Verhältnis der beiden Reihen dieser Gruppe ist vielleicht dasjenige der Polymerie, indem die Molekulargröße der einen der einfachen Formel RS, die der anderen der doppelten Formel $R_2 S_2$ entspricht. Dafür spricht die Tatsache, daß in der trigonalen Reihe — und nur in dieser —, der Schwefel durch Arsen oder Antimon ersetzt werden kann, ohne daß dadurch die Krystallform eine wesentliche Änderung erfährt. Während eine derartige isomorphe Vertretung in dem einfachen Molekül mit der geltenden Valenzlehre unvereinbar ist, erscheint dieselbe in dem doppelten Molekül als vollkommen möglich, wenn denselben die folgende Konstitution zugeschrieben wird:

Aufklärung über die Beziehungen zwischen Zinkblende und Wurtzit, als Vertreter der dimorphen Reihe der Monosulfide, bringt eine in neuester Zeit erschienene Arbeit über die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber, die von zwei Amerikanern E. T. Allen und J. L. Crenshaw (Zeitschr. f. Anorg. Chem., Band 79 (1912), S. 125 u. ff.) verfaßt ist. In dieser Arbeit beschäftigen sich die Verfasser zunächst mit den enantiotropen Beziehungen zwischen Zinkblende und Wurtzit. Sie weisen auf mikroskopisch-optischem Wege nach, daß sich Zinkblende, bei längerem Erhitzen auf 1100°, vollständig in Wurtzit umwandelt. Umgekehrt gelingt es ihnen auch, bei geeigneter Temperatur Wurtzit in Zinkblende überzuführen. Ferner zeigen sie, daß es möglich ist, aus sauren Lösungen krystallisiertes Zinksulfid zu fällen, das je nach den Bedingungen als Zinkblende oder Wurtzit ausfällt. Diese interessanten Versuche weisen darauf hin, daß die Überführung der einen Modifikation in die andere nur auf einer Umlagerung der Atome im Molekül beruhen kann, und daß daher die Atome Zn und S im Zinkblendemolekül anders gelagert sein müssen, als im Wurtzitmolekül. Diesen Unterschied in der Konstitution der beiden Erze auf chemischem Wege nachzuweisen, soll der Zweck meiner Arbeit sein.

Für die folgenden Untersuchungen gebrauchte ich hauptsächlich Zinkblende von Laurenburg in Nassau (Analyse 1) und Wurtzit von Přibram (Analyse 3). Die Zinkblende war eine Krystallstufe von mäßig großen Krystallen, die Würfel, Tetraeder und Dodekaeder zeigten. Auf ihnen saßen vereinzelt einige kleine Kupferkieskrystalle, die vor dem Pulvern vorsichtig entfernt wurden. Der Wurtzit lag in nelkenbraunen, strahligen Krystallmassen vor. Zu Kontrollversuchen wurde auch noch reine, spanische Blende von Picos de Europa (Analyse 2) verwendet. Ein wässeriger Auszug der frisch gepulverten Erze zeigte, daß in ihnen keine in Wasser löslichen Substanzen vorhanden waren. Um auf die Konstitution schließen zu können, untersuchte ich zunächst das Verhalten der beiden Mineralien im Vakuum bei hohen Temperaturen. Bei meinen Vorversuchen über den Schwefelgehalt hatte sich gezeigt, daß bis 600° nur Beimengungen übergingen. Die Temperatur mußte daher noch höher gesteigert werden, um auch Zinksulfid zum Sublimieren zu bringen. Da Kaliglas nur Temperaturen bis 700° verträgt, benutzte ich für diese Versuche ein Quarzglasrohr. Bevor ich die Erzpulver ins Quarzrohr brachte, wurden sie durch Erhitzen in einem evakuierten Kaliglasrohr auf 600° von ihren flüchtigen Beimengungen befreit. Die so gereinigten Pulver wurden im Quarzrohr mit der vollen Flamme eines

Teclubrenners, später mit dem Gebläse 1—5 Stunden lang erhitzt. Das Destillat war auch bei längerer Erhitzungsdauer sehr gering. Es enthielt Spuren von Zn und S, deren quantitative Bestimmung der geringen Menge wegen nicht möglich war. Die Zinkblende hatte nach dem Glühen eine dunklere Farbe angenommen und war zum großen Teil zu Klumpen zusammengesintert. Ob hierbei eine molekulare Umlagerung stattgefunden hat, d. h. ob sich die Zinkblende in Wurtzit umgewandelt hat, wie Allen und Crenshaw gefunden haben, soll später untersucht werden.

Da die Vakuumdestillation keine brauchbaren Resultate zeitigte, ging ich zur Oxydationsmethode über, die von E. Arbeiter (Inaugural-Dissertation, Breslau 1913) bei der Untersuchung von Markasit und Pyrit erfolgreich angewandt worden war. Als Oxydationsmittel diente Perhydrol von Merck, das 30 Gewichtsprozente H_2O_2 enthielt. Je 250 mg Zinkblende- und Wurtzitpulver wurden in verschieden starke Wasserstoffsuperoxydlösungen gebracht, die 2—120 Tage lang auf die Erze einwirkten. In den ersten Tagen der Einwirkung konnte man eine Reaktion wahrnehmen, die sich durch aufsteigende Gasblasen bemerkbar machte, späterhin aber aufhörte. Sollte der Versuch abgebrochen werden, so wurde das ungelöste Erzpulver abfiltriert, im Filtrat zuerst Zink als Carbonat und dann Schwefelsäure als SO_4Ba bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind nach der Zeit geordnet in folgenden beiden Tabellen zusammengestellt:

Zinkblende:

H_2O_2 in Prozenten	Dauer der Einwirkung Tage	Zn mg	S mg	Atomverhältnis Zn	Atomverhältnis S	Vereinfacht:
3	$1^1/_4$	37,1	19,1	0,57	0,59	1 : 1
3	$1^1/_4$	37,2	18,9	0,57	0,58	1 : 1
1	4	29,2	14,0	0,45	0,44	1 : 1
1	4	28,4	14,5	0,44	0,45	1 : 1
$^1/_2$	11	30,4	14,8	0,46	0,46	1 : 1
$^1/_4$	20	33,8	16,3	0,52	0,51	1 : 1
3	120	43,9	21,8	0,67	0,68	1 : 1
3	120	46,0	22,4	0,70	0,70	1 : 1

Wurtzit:

H_2O_2 in Prozenten	Dauer der Einwirkung Tage	Zn mg	S mg	Atomverhältnis Zn	Atomverhältnis S	Vereinfacht:
3	$1^1/_4$	19,0	10,1	0,29	0,31	1 : 1
3	$1^1/_4$	19,6	10,2	0,30	0,31	1 : 1
1	4	14,9	7,8	0,23	0,24	1 : 1
$^1/_2$	11	24,2	11,5	0,37	0,36	1 : 1
$^1/_2$	11	22,7	11,5	0,35	0,36	1 : 1
$^1/_4$	20	28,5	14,5	0,44	0,45	1 : 1
3	120	46,5	23,2	0,71	0,72	1 : 1
3	120	44,5	21,6	0,68	0,68	1 : 1

Bei beiden Mineralien hatten sich Zink und Schwefel stets im Verhältnis 1 : 1 gelöst, d. h. es war die ganze Molekel ZnS in Lösung gegangen. Dieser Umstand erklärt sich dadurch, daß das Wasserstoffsuperoxyd zuerst eine gewisse Menge Schwefel zu Schwefelsäure oxydierte, die ihrerseits eine ihr entsprechende Menge Zink löste. Um diese Wirkung der Schwefelsäure aufzuheben, arbeitete ich von nun an mit alkalischen Lösungen. Zu den Wasserstoffsuperoxydlösungen setzte ich 2 ccm einer normalen Natriumcarbonatlösung, durch welche die freie Schwefelsäure an Na gebunden und das Zink gleichzeitig als Carbonat gefällt wurde. Die Lösungen mußten nach längerem Stehen öfters umgeschüttelt werden, da das entstandene Zinkcarbonat das Erzpulver einhüllte und so die weitere Einwirkung des Lösungsmittels auf die Erze verhinderte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das ungelöste Erzpulver mit dem niedergeschlagenen Zinkcarbonat von der Lösung abfiltriert und in dieser, nachdem sie salzsauer gemacht worden war, die Schwefelsäure als SO_4 Ba bestimmt. Erzpulver und Zinkcarbonat wurden nun vom Filter gespült und in verdünnte Essigsäure gebracht, in der sich das Zinkcarbonat löste. Nachdem das ungelöste Erzpulver abfiltriert worden war, wurde im Filtrat die Essigsäure verdampft, das Zink als Carbonat gefällt und als ZnO gewogen. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß dieser Analysengang nicht ganz einwandsfrei war. Bei längerer Einwirkung der Essigsäure auf das ungelöste Erzpulver an freier Luft oxydierte sich ein kleiner Teil desselben zu SO_4 Zn. Da die Schwefelsäure schon vor dem Zink bestimmt wurde, blieb die durch nachträgliche Oxydation entstandene Schwefelsäure unberücksichtigt. Die

Werte für Zn O wurden dadurch etwas zu hoch, und die für SO_4 Ba etwas zu niedrig. Das Atomverhältnis Zn : S erlitt daher einen Fehler, der, wie ich in mehreren Fällen bestimmte, je nach der Einwirkungsdauer der Essigsäure, sich schon in der ersten Dezimale bemerkbar machte. Diese Versuche sind daher nur als Vorversuche zu betrachten. Je zwei Versuche — einer mit Zinkblende und einer mit Wurtzit — wurden immer unter genau denselben Bedingungen durchgeführt.

Zinkblende:

500 mg Erzpulver in 50 ccm H_2O_2-Lösung und 2 ccm n CO_3Na_2-Lösung.

H_2O_2 in Prozenten	Dauer der Einwirkung Tage	Gewicht des gefundenen		Atomverhältnis		Vereinfacht:
		Zn O mg	Ba SO_4 mg	Zn	S	
3	3	10,3	24,8	0,13	0,11	1,18 : 1
1	4	15,0	35,0	0,18	0,15	1,20 : 1
$^1/_2$	4	10,5	24,8	0,13	0,11	1,18 : 1
1	26	28,3	61,1	0,35	0,26	1,34 : 1
1	30	22,0	47,3	0,27	0,20	1,35 : 1
$^1/_2$	20	20,5	41,7	0,25	0,18	1,39 : 1
$^1/_2$	38	18,9	36,3	0,23	0,16	1,50 : 1
$^1/_2$	50	24,9	45,8	0,31	0,19	1,63 : 1

Wurtzit:

500 mg Erzpulver in 50 ccm H_2O_2-Lösung und 2 ccm n CO_3Na_2-Lösung.

H_2O_2 in Prozenten	Dauer der Einwirkung Tage	Gewicht des gefundenen		Atomverhältnis		Vereinfacht:
		Zn O mg	Ba SO_4 mg	Zn	S	
3	3	14,3	38,8	0,17	0,17	1,00 : 1
1	4	19,3	53,1	0,24	0,23	1,04 : 1
$^1/_2$	4	30,0	86,1	0,37	0,36	1,02 : 1
1	26	52,7	129,2	0,65	0,55	1,18 : 1
1	30	46,8	136,8	0,58	0,58	1,00 : 1
$^1/_2$	20	22,4	49,0	0,27	0,21	1,28 : 1
$^1/_2$	38	25,5	63,0	0,31	0,27	1,15 : 1
$^1/_2$	50	30,0	79,6	0,37	0,34	1,09 : 1

Die Ergebnisse dieser Versuche scheinen auf einen Unterschied der beiden Mineralien in ihrem chemischen Verhalten hinzuweisen. Bei der Zinkblende nimmt das Atomverhältnis mit abnehmender Konzentration der Wasserstoffsuperoxydlösung und mit der Länge der Einwirkungsdauer beständig zu. Die Parallelversuche mit Wurtzit zeigen diese Gesetzmäßigkeit hingegen nicht. Das Atomverhältnis steigt nur wenig über 1 hinaus und zeigt verschiedene zusammenhangslose Unregelmäßigkeiten, die die Annahme von Analysenfehlern als möglich erscheinen lassen. Es galt nun, durch weitere einwandsfreie, exakte Versuche nachzuweisen, ob diese Vermutungen sich bestätigten. In erster Linie mußte der Analysengang so geändert werden, daß eine nachträgliche Oxydation nicht stattfand oder wenigstens das Atomverhältnis nicht beeinträchtigte. Zweckmäßiger als die bisherige erwies sich folgende Untersuchungsmethode, die auch bei allen kommenden Versuchen zur Anwendung kam: Nach Einwirkung der Wasserstoffsuperoxydlösungen wurden zur Lösung etwa 5 ccm konzentrierte Essigsäure zugesetzt, in der sich das ausgefällte Zinkcarbonat nach mehrmaligem Umschütteln löste. Im Filtrat befanden sich nun Zink und Schwefelsäure zugleich, die dann wie oben gefällt wurden. Meine Vorversuche hatten gezeigt, daß die Lösungen mit geringstem Wasserstoffsuperoxydgehalt und längster Einwirkungsdauer bei Zinkblende das höchste Atomverhältnis aufwiesen, d. h. im Verhältnis zum gelösten Zink hatte sich hierbei die geringste Menge Schwefel oxydiert. Es ist also wahrscheinlich, daß bei der Oxydation der Zinkblende, ebenso wie bei Markasit und Pyrit, sich freier Schwefel abscheidet, der je nach der Konzentration der Wasserstoffsuperoxydlösung stärker oder schwächer von ihr angegriffen wird. Da es sich nicht feststellen läßt, welcher Anteil des abgeschiedenen Schwefels sich nachträglich oxydiert, mußte durch geeignete Verdünnung der Wasserstoffsuperoxydlösungen die nachträgliche Oxydation des Schwefels nach Möglichkeit verhütet werden. Jedoch war der Verdünnung auch eine gewisse Schranke gesetzt, da die schwachen Lösungen nur wenige Milligramm Zink und Schwefel oxydierten, sodaß bei ihrer quantitativen Bestimmung ein kleiner Fehler das Atomverhältnis stark beeinflußte. Für die folgenden Versuche gebrauchte ich nur Lösungen von $^1/_4$ und $^1/_8$ % Wasserstoffsuperoxydgehalt. E. Arbeiter hatte zu seinen Oxydationsversuchen mit Markasit und Pyrit als dünnste Lösung eine $^1/_{32}$ % Wasserstoffsuperoxydlösung verwendet, die bei einer Einwirkungsdauer von 336 Std. = 13,2 Tage immerhin noch ungefähr 10 mg Fe_2O_3 und mehr als 20 mg SO_4Ba lieferte. Ungefähr dieselbe Gewichtsmenge Zn O und SO_4Ba ergab bei meinen Versuchen eine $^1/_8$ % Wasserstoffsuperoxydlösung in 98 Tagen, d. h. eine viermal so starke Lösung in der mehr als

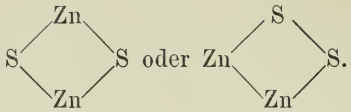
siebenfachen Zeit. Aus diesem Vergleich geht hervor, daß die Zinksulfide viel schwerer oxydierbar sind, als die Eisenbisulfide. Um auch von den Lösungen mit kurzer Einwirkungsdauer genügende Gewichtsmengen gelösten Zinks und Schwefels zu erhalten, wurden die Wasserstoffsuperoxydlösungen nach einer bestimmten Zeit (bei meinen Versuchen nach 4 Tagen) vom Erzpulver vorsichtig abgegossen und durch neue ersetzt. Nach viermaligem Abgießen wurden die Lösungen, die von ein und demselben Versuche herrührten, zusammengegossen und gemeinschaftlich analysiert.

Da selbst bei den schwächsten Wasserstoffsuperoxydlösungen, wie schon erwähnt, ein kleiner Teil des abgeschiedenen freien Schwefels der nachträglichen Oxydation anheimfiel, so hielt ich es für zweckmäßig, bei einigen Versuchen als Oxydationsmittel Luft anzuwenden. Natürlich mußte dabei die Einwirkungsdauer verlängert und die Menge des Erzpulvers vermehrt werden, um genügende Gewichtsmengen von Zink und Schwefel zu erhalten. Die Versuchsanordnung war folgende: Mehrere Erlenmeyerkolben, die mit doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen waren, wurden mit Glasröhren so miteinander verbunden, daß die eine Röhre bis auf den Boden des Kolbens reichte, die andere vom Stopfen desselben zum Boden des nächsten Kolbens führte. In jeden Kolben wurden 1 g Erzpulver, 50 ccm Wasser und 2 ccm Natriumcarbonatlösung gebracht. Alsdann wurde durch alle hintereinander geschalteten Kolben ein konstanter, langsamer Luftstrom hindurchgesaugt. Die für Zinkblende erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Versuche, bei denen die Wasserstoffsuperoxydlösung mehrmals erneuert wurde, sind mit einem Stern bezeichnet.

[Tabelle s. S. 12.]

Wie meine Vorversuche mit Zinkblende, so zeigen auch die Versuche dieser Tabelle mit abnehmender Konzentration des Oxydationsmittels ein beständiges Ansteigen des Atomverhältnisses Zn : S, das unzweideutig auf den Grenzwert 2 : 1 hinweist. Auffällig niedrig sind die Atomverhältnisse der ersten Luftoxydation (Versuch Nr. 15 u. 16), doch ist dies nicht erstaunlich, da bei den geringen Mengen gelösten Zinks und Schwefels ein Fehler von wenigen Zehntel Milligramm das Atomverhältnis stark beeinflußt. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Zinkblende leichter und schwerer oxydierbare Atome Schwefel enthält, die zueinander im Verhältnis 1 : 1 stehen. Aus dieser Tatsache muß wiederum gefolgert werden, daß im Molekül Zinkblende mindestens 2 Atome Schwefel vorhanden sein müssen, daß also die Formel S Zn mindestens zu verdoppeln ist. Bei

Annahme des doppelten Moleküls $S_2 Zn_2$ wären folgende beiden Konstitutionen möglich.



Zinkblende:

(* bedeutet Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure.)

Nr.	H_2O_2 in Prozenten	Dauer der Einwirkung Tage	Gewicht des gefundenen		Atomverhältnis des gelösten		Vereinfacht:
			Zn O mg	SO_4Ba mg	Zn	S	
1	* 1/4	4	60,5	164,9	0,75	0,71	1,06 : 1
2	* 1/4	4	61,5	165,1	0,76	0,71	1,07 : 1
3	* 1/8	4	22,0	56,6	0,27	0,24	1,13 : 1
4	* 1/8	4	21,3	54,4	0,26	0,23	1,13 : 1
5	1/4	28	19,0	48,0	0,24	0,21	1,15 : 1
6	1/4	28	18,2	46,4	0,23	0,20	1,15 : 1
7	1/4	77	20,6	44,4	0,25	0,19	1,32 : 1
8	1/4	77	21,1	44,9	0,26	0,19	1,37 : 1
9	1/8	83	17,1	36,4	0,22	0,15	1,47 : 1
10	1/8	83	18,3	37,9	0,23	0,16	1,45 : 1
11	1/4	95	16,8	34,2	0,21	0,15	1,40 : 1
12	1/4	95	16,7	34,4	0,21	0,15	1,40 : 1
13	1/8	98	14,0	23,7	0,17	0,10	1,70 : 1
14	1/8	98	14,4	24,2	0,18	0,11	1,64 : 1
15	Luft*)	92	3,7	6,5	0,47	0,27	1,74 : 1
16	Luft*)	92	3,9	6,4	0,48	0,27	1,78 : 1
17	Luft	123	23,4	34,3	0,29	0,15	1,93 : 1
18	Luft	123	20,0	29,2	0,25	0,13	1,92 : 1

Da aber in beiden Konstitutionsformeln die Schwefelatome unter sich gleichwertig sind, würden sie nicht erklären, weshalb sich das eine Atom anders verhielte als das andere. Der durch die Oxydation gefundenen Bedingung würde keine dieser Formeln entsprechen. Eine Verdreifachung des Moleküls erscheint von vornherein als aussichtslos, da hierbei eine ungerade Anzahl von Schwefelatomen vorhanden sein würde. Hingegen bietet die Annahme des vierfachen Moleküls verschiedene Möglichkeiten

der Konstitution, jedoch geben meine Untersuchungen für eine bestimmte Konstitutionsformel keinen genügenden Anhalt*).

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Wurtzit zusammengestellt. Außer den Parallelversuchen zu Zinkblende habe ich noch weitere 4 Versuche ausgeführt, um ein größeres Zahlenmaterial zu erhalten. Die mehrmals erneuerten Lösungen sind wiederum mit einem Stern bezeichnet.

Wurtzit:

(* Zusatz von 2 ccm Natriumacetatlösung + 3 Tropfen Essigsäure.)

Nr.	H_2O_2 in Prozenten	Dauer der Einwirkung Tage	Gewicht des gefundenen Zn O mg	Gewicht des gefundenen SO_4Ba mg	Atomverhältnis des gelösten Zn	Atomverhältnis des gelösten S	Vereinfacht:
1	* 1/4	4	23,8	68,3	0,29	0,29	1,00 : 1
2	* 1/4	4	23,1	66,6	0,28	0,28	1,00 : 1
3	* 1/8	4	38,1	102,5	0,47	0,44	1,07 : 1
4	* 1/8	4	38,9	106,4	0,48	0,46	1,04 : 1
5	1/4	29	15,9	39,8	0,19	0,17	1,12 : 1
6	1/4	29	14,7	38,4	0,18	0,16	1,12 : 1
7	1/8	35	4,2	11,5	0,05	0,05	1,00 : 1
8	1/8	35	5,9	15,2	0,07	0,07	1,00 : 1
9	1/4	77	13,3	32,9	0,16	0,14	1,14 : 1
10	1/4	77	14,7	35,7	0,18	0,15	1,20 : 1
11	1/8	83	10,3	25,8	0,13	0,11	1,18 : 1
12	1/8	83	9,7	26,7	0,12	0,11	1,09 : 1
13	1/4	95	14,1	39,8	0,17	0,17	1,00 : 1
14	1/4	95	14,0	38,9	0,17	0,17	1,00 : 1
15	1/8	98	9,6	26,4	0,12	0,11	1,09 : 1
16	1/8	98	9,2	26,2	0,11	0,11	1,00 : 1
17	Luft*)	63	1,8	5,2	0,22	0,22	1,00 : 1
18	Luft*)	63	2,4	6,8	0,29	0,25	1,16 : 1
19	Luft	60	1,5	4,6	0,18	0,19	0,95 : 1
20	Luft	60	1,5	4,1	0,18	0,17	1,06 : 1
21	Luft	123	3,1	8,7	0,38	0,37	1,03 : 1
22	Luft	123	2,6	7,7	0,32	0,33	0,97 : 1

*) Das von W. H. und W. L. Bragg (Proceed. Roy. Soc. London A 89, 286) mit Hilfe von Röntgenstrahlen abgeleitete, atomistische Kristallgitter der Zinkblende, das durch ein Stereophotogramm (Groth, Ztschr. 1914 54 S. 70) sehr schön veranschaulicht wird, gibt keinen Anhalt für die chemische Verschiedenheit der Schwefelatome.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist bei Wurtzit ein gesetzmäßiges Ansteigen des Atomverhältnisses, wie bei Zinkblende nicht zu bemerken. Luftoxydationen, die der Wirklichkeit am nächsten kommen, dürften zeigen, daß sich Zink und Schwefel nahezu im gleichen Verhältnis gelöst haben, d. h. daß das ganze Wurtzitmolekül oxydiert worden ist. Bei den Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd finden sich allerdings eine Reihe von Werten, die deutlich einen Überschuß an Zink aufweisen. Die Annahme, daß diese Erhöhung des Atomverhältnisses auf Analysenfehler zurückzuführen sei, halte ich nicht für berechtigt. Wie die Analyse des Wurtzits von Přibram zeigt, enthält er neben Zink und Schwefel hauptsächlich noch Fe und Cd. Da man annehmen kann, daß Fe und Cd dem Wurtzit als Magnetkies resp. Greenockit beigemengt sind, so würden die Verunreinigungen mehr als 6 % ausmachen. Daß diese Beimengungen auf das Atomverhältnis nicht ohne Einfluß sein werden, ist wohl zu erwarten, zumal auch Fe und Cd mit Zn zusammen gewogen wurden. Die Anwesenheit von Fe_2O_3 neben ZnO würde praktisch keine Änderung des Atomverhältnisses hervorrufen, da die Molekulargewichte von Fe_2O_3 und Zn_2O_2 sich wie 160 : 162 verhalten, sich also nur um 2 Einheiten unterscheiden. Mithin wäre die Erhöhung des Atomverhältnisses im Wesentlichen dem Cadmiumgehalt des Wurtzits zuzuschreiben.

Für die genaue Beantwortung der Frage, ob bei der Oxydation des Wurtzits das Atomverhältnis beständig den Wert 1 : 1 beibehalten sollte oder ob es etwa einem höheren Grenzwert zustrebte, boten die vorerwähnten Versuche nicht den genügenden Anhalt. Ich unterließ es daher noch vorläufig, einen endgültigen Schluß auf die Konstitution zu ziehen, bevor ich nicht auf andere Weise eine Entscheidung dieser Frage herbeigeführt hatte. Wenn es richtig wäre, daß bei Wurtzit Zink und Schwefel sich im gleichen Verhältnis lösen sollten, dann dürfte bei der Oxydation kein freier Schwefel abgeschieden werden. Da die Versuche mit oxydierenden Lösungen sehr langwierig und zeitraubend waren, wurde, um schneller ans Ziel zu kommen, die Oxydation mit Luft bei hoher Temperatur vorgenommen. Um deutlich zeigen zu können, daß diese Untersuchungsmethode überhaupt möglich war, daß also bei der Abscheidung freien Schwefels dieser nicht vollständig oxydiert wurde, führte ich den Versuch zuerst an Zinkblende aus. Die Versuchsanordnung war folgende:

In ein weites Kaliglasrohr, das mit einem Schliff an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen war, wurde ungefähr 1 g Zinkblendepulver gebracht. Nachdem auf höchstes Vakuum ausgepumpt war, wurde es im elektrischen Ofen allmählich bis auf 600° erhitzt. Jetzt wurde die Pumpe abgestellt, der zwischen Pumpe und Glasrohr befindliche Absperrhahn

geöffnet, sodaß in das evakuierte Rohr eine gewisse Menge Luft einströmen konnte, die auf das ausgebreitete, glühende Erzpulver eine Zeitlang einwirkte. Darauf wurde die Pumpe von neuem in Gang gesetzt und alsbald zeigte sich an einer kalten Stelle der Glasröhre ein weißer Anflug von freiem Schwefel. Dieses Experiment konnte mit demselben Pulver beliebig oft hintereinander wiederholt werden, immer wieder wurden neue Mengen freien Schwefels abgeschieden. Der Versuch zeigt, daß der bei der Oxydation entstandene freie Schwefel trotz der hohen Temperatur nicht nachträglich oxydiert wurde. Das in das Glasrohr eingedrungene, verhältnismäßig geringe Luftvolumen genügte nur, um das Zinkblendemolekül aufzuspalten und die leichter oxydierbaren Schwefelatome zu oxydieren. Diese Oxydationsmethode hatte sich hiermit zum Nachweis von freiem Schwefel als brauchbar und zweckmäßig erwiesen. Genau so wie an Zinkblende wurde auch an Wurtzit dieser Versuch ausgeführt. Selbst bei mehrmaliger Wiederholung der Oxydation war kein freier Schwefel wahrzunehmen. Diese Tatsache spricht sehr dafür, daß im Wurtzitmolekül sich alle Schwefelatome gleich verhalten, daß also das ganze Molekül oxydiert wird. Die Oxydationen in Wasserstoffsuperoxydlösungen hatten zwar in den meisten Fällen dieses Resultat ergeben, jedoch wurde bei einigen Versuchen das Atomverhältnis, wie schon erwähnt, durch die Beimengungen des Wurtzits getrübt. Da natürlicher Wurtzit von größerer Reinheit, als der Přibramer, kaum an irgend einem anderen Fundort auftritt — ausgenommen ganz kleine Krystalle, die meistens noch auf Zinkblende aufsitzen —, so war die einzige Möglichkeit, genaue Zahlen zu erhalten, die Oxydationversuche an reinem, künstlichen Wurtzit auszuführen.

Weiter oben habe ich schon einmal auf die Arbeit der beiden amerikanischen Forscher Allen und Crenshaw hingewiesen, denen es gelang Zinkblende in Wurtzit umzuwandeln. Sie erhitzten grob gepulverte Zinkblende in einem Porzellanrohr bei gewöhnlichem Druck in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre auf ungefähr 1025° und konnten nach raschem Abkühlen feststellen, daß die Krystallteilchen doppelbrechend geworden waren. Falls die Zinkblende vollständig in Wurtzit übergegangen ist, wie Allen und Crenshaw auf optischem Wege nachgewiesen haben, so müßte ich dieses Resultat durch meine Oxydationsversuche auch auf chemischem Wege bestätigen können.

Die Umwandlung wurde im Quarzglasrohr ausgeführt. Um sicher zu sein, daß sämtliches Zinkblendepulver auf gleich hohe Temperatur gebracht wurde, durfte die lichte Weite des Rohres nicht zu groß gewählt werden. Ein zu enges Rohr bot wiederum die Gefahr, daß bei Gasentwicklung das Erzpulver aus dem Rohr in die Pumpe geschleudert werden

konnte. Um diese Möglichkeit zu vermeiden, wurde das Zinkblendepulver — zur Verwendung kam reinste spanische Blende — in einem weiten Kaliglasrohr unter Vakuum auf 600° erhitzt und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das so gereinigte Erzpulver wurde nun ins Quarzglasrohr gefüllt, an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen und mit der Gebläseflamme ungefähr eine Stunde lang erhitzt. Nach völligem Abkühlen unter Vakuum wurde das Rohr geöffnet und das Pulver ausgeschüttet. Es sah äußerlich im wesentlichen unverändert aus, zum großen Teil war es in Klumpen zusammengesintert, die durch Zerstampfen zerkleinert wurden. Je 500 mg dieses Pulvers wurden entweder mit Wasserstoffsuperoxydlösung angesetzt oder mit Wasser in Erlenmeyerkolben zur Luftoxydation gebracht.

Die Ergebnisse dieser Oxydationsversuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

H_2O_2 in Prozenten	Dauer der Einwirkung Tage	Gewicht des gefundenen		Atomverhältnis des gelösten		Vereinfacht:
		Zn O mg	SO_4Ba mg	Zn	: S	
1/8	76	7,5	22,0	0,93	0,94	0,99 : 1
1/8	76	9,9	29,0	1,22	1,24	0,98 : 1
1/8	84	27,2	74,5	3,36	3,20	1,05 : 1
1/8	84	25,7	71,8	3,17	3,08	1,03 : 1
Luft	78	4,2	12,9	0,52	0,55	0,95 : 1
Luft	78	4,1	11,7	0,51	0,50	1,02 : 1

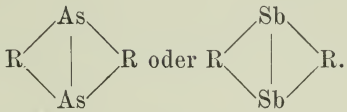
Diese 6 Oxydationen zeigen, abgesehen von kleinen Schwankungen nach oben und unten, das Atomverhältnis 1 : 1. Es ist dadurch bewiesen,

1. daß Zinkblende bei hoher Temperatur sich in Wurtzit umwandelt, wie Allen, Crenshaw u. a. gefunden haben und
2. daß das Atomverhältnis Zn : S des oxydierten Wurtzits stets den Wert 1 : 1 beibehält und keinem höheren Grenzwert zustrebt.

Alle Schwefelatome des Wurtzits, sofern mehrere im Molekül vorhanden sind, zeigen bei der Oxydation ein gleiches Verhalten. Es erscheint daher die Annahme eines aus mehreren Atomen Zn und S zusammengesetzten Moleküls auf den ersten Blick nicht als notwendig. In

der Einleitung zu meiner Arbeit habe ich erwähnt, daß Groth (Tab. Übers. 1898, S. 19) die Ansicht vertritt, der Wurtzitreihe müsse die Konstitution

zugeschrieben werden, da nur in dieser Formel der Schwefel durch As oder Sb ersetzt werden kann:



Ob die Molekularformel, wie Groth annimmt, zu verdoppeln ist, oder ob sie wie bei der Zinkblende ein höheres, gerades Vielfaches von S Zn sein müßte, konnte durch meine Versuche nicht entschieden werden.

Allen und Crenshaw haben in ihrer Arbeit gezeigt, daß die Reaktion Zinkblende $\rightleftharpoons$ Wurtzit auch umkehrbar sei, jedoch findet die Rückverwandlung von Wurtzit in Zinkblende nur sehr langsam statt und bei niedrigerer Temperatur als die Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit. Sie führten den Versuch sowohl mit natürlichem, als auch mit künstlichem Wurtzit aus und stellten fest, daß eine 2—3 tägige ununterbrochene Erhitzungsdauer bei 800—900° dazu nötig war, den Wurtzit vollständig in Zinkblende überzuführen. Daher ist die Rückverwandlung des durch starkes Erhitzen von Zinkblende dargestellten Wurtzits beim Abkühlen quantitativ ohne Bedeutung. Es war mir aus rein technischen Gründen leider nicht möglich, den Versuch der Rückverwandlung des Wurtzits in Zinkblende von Allen und Crenshaw zu wiederholen und zu bestätigen. Mit einer gewöhnlichen Bunsenflamme oder mit dem Gebläse ließ sich eine konstante Temperatur nicht erzielen, während der mir zur Verfügung stehende elektrische Ofen nur für Temperaturen bis höchstens 800° konstruiert war.

II. Teil.

Hauerit.

Der Hauerit, S_2Mn, nimmt in der Reihe der Bisulfide eine besondere Stellung ein, da er 1. sehr vollkommene Spaltbarkeit nach dem Würfel aufweist und 2. da er stärker als die andern Glieder dieser Reihe eine Einwirkung auf metallisches Silber oder Kupfer ausübt. J. Strüver (Centralbl. f. Min. etc. 1901. 2. S. 257 u. 401) hatte beobachtet, daß ein Haueritkrystall, auf Silber gelegt, in einiger Zeit einen schwarzen Fleck hervorbringt. A. Beutell (Centralbl. f. Min. etc. 1913. 24. S. 758 bis 767) hat die Versuche Strüvers wiederholt und nachgewiesen, daß die Schwärzung des Silbers durch den bei der Zersetzung des Hauerits frei gewordenen Schwefel hervorgerufen wird, der schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck merklich flüchtig ist.

E. Arbeiter (Inaug.-Diss. Breslau 1913) und Verf. (im I. Teil) haben festgestellt, daß bei der Oxydation verschiedener Sulfide, wie Markasit, Pyrit und Zinkblende, in stark verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung oder in Wasser, unter Luftzutritt ihr Schwefel z. T. in fester Form ausgeschieden, z. T. zu SO_4H_2 oxydiert wird. Dieser freie Schwefel steht zum oxydierten in einem festen Verhältnis, das sich durch kleine, ganze Zahlen ausdrücken läßt, z. B. für Pyrit 1 : 3, Markasit 1 : 1 und Zinkblende 1 : 1. Aus diesen Verhältnissen konnte direkt auf die Lagerung der einzelnen Schwefelatome im Molekül und somit auf die Konstitution des Minerals geschlossen werden. Gestützt auf die Erfahrungen, die bei den vorangegangenen Arbeiten gemacht worden waren, unternahm ich es, den Hauerit auf seine Konstitution hin zu untersuchen.

Als Analysenmaterial dienten mir einige Haueritkrystalle von Raddusa in Sizilien, die in ziemlich regelmäßigen Oktaedern von fast 1 cm Kantenlänge ausgebildet waren. Nach dem Zerstampfen der einzelnen Krystalle wurde das Mineralpulver gut durcheinandergemischt, um ein homogenes Gemenge zu erhalten. Eine Probe dieses Pulvers wurde im Vakuum der Beutellschen Quecksilberluftpumpe auf 60° erwärmt, um den freien Schwefel abzudestillieren und dann analysiert. Eine andere Probe wurde, ohne daß diese Destillation vorgenommen wurde, direkt dem Analysengange unterworfen. Beide Analysen zeigten jedoch in ihrem Schwefelgehalt keinen wesentlichen Unterschied, woraus hervorgeht, daß die abdestillierte Menge freien Schwefels sehr gering gewesen sein muß. In

der Tat zeigte bei der quantitativen Ausführung des Versuches die angewandte Substanzmenge von 702,3 mg eine Gewichtsabnahme von nur 1,2 mg.

Die Analyse des Hauerits ergab folgende Werte:

S	53,27 %
Mn	46,47 %
SiO_2	0,16 %
Fe	0,03 %
	99,93 %

Ein wässeriger Auszug des Mineralpulvers enthielt Spuren von Mn und SO_4H_2.

Im Gegensatz zu Markasit und Pyrit färbte Hauerit oder sein wässeriger Auszug rotes Lackmuspapier deutlich blau, woraus hervorgeht, daß bei der Oxydation des Hauerits keine freie Schwefelsäure entsteht. Die gleiche Wirkung, wenn auch in schwächerem Maße bringt ein auf angefeuchtetes, rotes Lackmuspapier gelegter Krystall von Mangansulfat hervor, ein Zeichen, daß diese Wirkung vom Mangan, resp. dessen Oxydationsprodukten herrührt.

Wie bei meinen Untersuchungen an Zinkblende und Wurtzit, ging ich jetzt daran, Oxydationsversuche anzusetzen, deren Ergebnisse Aufschluß über die Konstitution des Hauerits geben sollten. Die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel erwies sich von vornherein als überflüssig, da der Hauerit so leicht zersetzlich ist, daß Wasser und Luft genügen, um die zur quantitativen Bestimmung nötigen Mengen von Mn und S zu oxydieren. Für die ersten 12 Versuche wurden je 100 mg Haueritpulver und 50 ccm Wasser verwendet, und zwar erhielten davon 4 Versuche je einen Zusatz von 2 ccm normaler Natriumcarbonatlösung, vier einen von je 2 ccm Natriumacetatlösung und der Rest gar keinen. Sollten die Oxydationsversuche nach einer gewissen Einwirkungsdauer abgebrochen werden, so wurden die Lösungen zunächst essigsauer gemacht, das ungelöste Mineralpulver abfiltriert und im Filtrat Mn mit Ammoniak und SO_4H_2 mit Cl_2Ba gefällt. Die Ergebnisse dieser ersten Versuche waren sehr überraschend. Bei allen Versuchen hatte sich, trotz der leichten Zersetzlichkeit des Hauerits, auffällig wenig Schwefel oxydiert. Das Atomverhältnis S : Mn stieg bei den Versuchen mit CO_3Na_2-Zusatz und bei denen ohne Zusatz mit der Einwirkungsdauer von 1 : 1 bis 1,64 : 1 (nach 17 Tagen), während es bei den Versuchen mit Natriumacetatzusatz zwischen 0,3 und 0,2 : 1 schwankte. Die Entscheidung der Frage, welches von den beiden Resultaten das richtige

sei, war nicht schwierig. Weiter oben habe ich nachgewiesen, daß bei der Oxydation des Hauerits keine freie Schwefelsäure gebildet wird; ein Atomverhältnis, das größer als 1 war, erschien aus diesem Grunde von vornherein sehr unwahrscheinlich. Der Fehler ist in folgender Erscheinung zu suchen: Schon nach mehrtägiger Oxydation des Hauerits wurden braune Manganhydroxyde abgeschieden, die sich teils am Glase, teils am Haueritpulver festsetzten. Die als Lösungsmittel angewandte Essigsäure genügte nicht, um die höheren Oxyde des Mangans quantitativ zu lösen. Bei den Versuchen mit Natriumacetatzusatz hatten sich solche zwar auch gebildet, jedoch in bedeutend geringerem Maße. Es ist anzunehmen, daß die bei der Oxydation frei gewordene Essigsäure dabei nicht ohne Einfluß war. Die Aufgabe war nun, um überhaupt richtige Resultate zu erhalten, für das Manganhydroxyd ein geeignetes Lösungsmittel zu suchen, welches das oxydierte Mn quantitativ löste, gleichzeitig aber den ungelösten Hauerit nicht angriff. Die Hauptschwierigkeit lag, bei der leichten Zersetzlichkeit des Hauerits, in der Erfüllung dieser letzten Bedingung. Verdünnte Salzsäure z. B. löste die Manganhydroxyde vollkommen, griff aber auch gleichzeitig den Hauerit an. Selbst organische Säuren, wie Oxalsäure und Weinsäure, die sonst als Lösungsmittel geeignet waren, entwickelten in Berührung mit Hauerit Schwefelwasserstoff. Es gelang mir leider nicht, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, das den Hauerit unbehelligt ließ. Die Untersuchung der Oxydationsversuche auf diese Weise war hiermit illusorisch.

Da der Hauerit, im Gegensatz zu den andern Bisulfiden, wie Markasit und Pyrit, mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt, erschien es interessant festzustellen, welcher Anteil seines Schwefels als SH_2 ausgetrieben wird. Zu diesem Zweck wurde Haueritpulver in einem Erlenmeyerkolben mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade erhitzt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wurde durch mehrere hintereinander geschaltete Reagenzgläser mit Kupferchlorürlösung geleitet, wo er als $S\,Cu_2$ oder S Cu quantitativ niedergeschlagen wurde. Nach mehrstündigem Erhitzen färbte sich das ursprünglich braune Haueritpulver heller, bis zuletzt nur noch ein Rückstand von freiem Schwefel blieb. Um den Schwefelwasserstoff quantitativ auszutreiben, wurde durch den Erlenmeyerkolben ein Strom von CO_2 geleitet, wodurch sämtlicher SH_2 in die Kupferchlorürlösung gespült wurde. Das niedergeschlagene Kupfersulfür und -sulfid wurde nun in einen Goochtiegel auf ein Asbestfilter gebracht, wo es mit rauchender Salpetersäure gelöst wurde. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure wurde der Schwefel als $SO_4\,Ba$ bestimmt. Als Resultat ergab sich, daß gerade die Hälfte des im Hauerit enthaltenen Schwefels als SH_2 ausgetrieben worden war, und daß die andere Hälfte als

ungelöster, freier Schwefel im Kolben zurückgeblieben war. Die Reaktion vollzog sich also quantitativ nach der Gleichung:

$$S_2\,Mn + 2\,Cl\,H = Cl_2\,Mn + SH_2 + S$$

Durch die Feststellung dieser Tatsache wurde mir ein neuer Weg zur Untersuchung meiner Oxydationsversuche eröffnet. In den Oxydationsversuchen waren in fester Form enthalten: unzersetzter Hauerit, Manganhydroxyd und freier Schwefel, die von einander getrennt werden sollten. Mit Hilfe der gefundenen Schwefelwasserstoffmethode war mir die Möglichkeit gegeben, festzustellen, wieviel Hauerit unzersetzt zurückgeblieben war. Da mir die ursprünglich angewandte Substanzmenge bekannt war, konnte ich auch die Menge des oxydierten Mangans berechnen und somit das Atomverhältnis von S : Mn ohne Schwierigkeit bestimmen. Es ist einleuchtend, daß die Anwesenheit von wenig oxydiertem Mn neben viel unzersetztem Hauerit eine größere Fehlermöglichkeit bot, als das umgekehrte Verhältnis. Es mußte daher in erster Linie darauf geachtet werden, daß das angewandte Haueritquantum möglichst vollkommen oxydiert wurde und nur wenig unzersetzter Hauerit zurückblieb. Dieses Ziel wurde nach 6—7 monatlicher Oxydation mit Luft erreicht. Zur Ausführung der Untersuchungen wurde folgender Analysengang eingeschlagen: Die festen Bestandteile wurden zunächst von der Lösung abfiltriert und im Filtrat die Schwefelsäure als $SO_4\,Ba$ bestimmt. Es fiel sofort auf, daß bei allen Versuchen, trotz der langen Oxydation und trotz der verhältnismäßig großen Substanzmenge, sich nur sehr wenig S oxydiert hatte. Das Filter mit den Rückständen von unzersetztem Hauerit, Manganhydroxyd und freiem Schwefel wurde in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Der entstandene Schwefelwasserstoff wurde in Kupferchlorürlösung geleitet und nach der oben beschriebenen Methode bestimmt. Nachdem sämtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben worden war, wurde der im Kolben zurückgebliebene freie Schwefel mit dem Filter in rauchender Salpetersäure gelöst und zur Kontrolle auch sein Gewicht bestimmt. Die Summe dieser drei Schwefelbestimmungen mußte das Gewicht des in der betreffenden Menge Hauerit enthaltenen Schwefels ergeben. Das Filtrat des freien Schwefels, das hauptsächlich Manganchlorür und Salzsäure im Überschuß enthielt, zeigte bei der Prüfung mit Cl_2Ba, daß in ihm etwas Schwefelsäure enthalten war. Da der freie Schwefel sich bei Zimmertemperatur nur sehr schwer oxydiert, ist anzunehmen, daß diese Schwefelsäure durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstanden ist. Da sich bei der Oxydation des Hauerits auch höhere Oxydationsstufen des Mangans gebildet hatten, die beim Erwärmen mit Salzsäure Cl entwickeln, so war

etwas SH_2 oxydiert worden. Aus diesem Grunde wurde dieser oxydierte S zum SH_2 addiert. Die Ergebnisse der Oxydationsversuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Hauerit

in 50 ccm Wasser mit Luft oxydiert:

Nr.	Hauerit mg	Zusatz	Dauer der Oxydation	Gewicht des oxydierten Schwefels mg	Gewicht des oxydierten Mangans mg	Atomverhältnis des oxydierten S : Mn
1	187,4	CO_3Na_2	7 Mon.	2,14	82,48	0,05 : 1
2	130,1	CO_3Na_2	7 Mon.	1,57	57,74	0,05 : 1
3	317,6	CO_3Na_2	6 Mon.	1,99	103,37	0,03 : 1
4	327,4	CO_3Na_2	6 Mon.	1,32	134,04	0,02 : 1
5	285,3	$C_2H_3O_2Na$	6 Mon.	4,41	120,74	0,08 : 1
6	180,4	$C_2H_3O_2Na$	6 Mon.	4,59	65,34	0,12 : 1

Alle diese Versuche zeigen ein auffällig niedriges Atomverhältnis S : Mn. Es geht daraus hervor, daß bei der Oxydation des Hauerits nur ein ganz geringer Prozentsatz S zu SO_4H_2 oxydiert wird, während der weitaus größte Teil des im Hauerit enthaltenen Schwefels sich in freier Form abscheidet. Es ist anzunehmen, daß diese geringe Menge Schwefelsäure durch nachträgliche Oxydation des bereits abgeschiedenen freien S gebildet worden ist. Die Versuche 5 und 6, die einen Zusatz von Natriumacetat erhalten hatten, zeigen ein etwas höheres Atomverhältnis, als die vorangehenden. Diese Erscheinung ist wohl dadurch zu erklären, daß die freigewordene Essigsäure geringe Mengen Schwefelwasserstoff entwickelt hat, der sich leichter oxydiert als freier Schwefel.

Das chemische Verhalten des Hauerits ist nach meinen Untersuchungen von dem des Pyrits gänzlich verschieden. Da dasselbe auch von den Cohäsionsverhältnissen beider Mineralien gilt, so besteht kein Zweifel, daß der Hauerit nicht, wie bisher angenommen wird, in die Pyritgruppe gehört.

Ergebnisse:

1. Die Behauptung J. Webers, daß die Zinkblende mehr, der Wurtzit hingegen weniger Schwefel enthält als der Formel S Zn entspricht, wird durch meine Untersuchungen nicht bestätigt.
2. Freier, etwa durch Oxydation gebildeter Schwefel konnte weder bei frischer Zinkblende noch bei Wurtzit nachgewiesen werden.
3. Die Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit beim Erhitzen konnte ich bestätigen.
4. Bei der langsamen Oxydation der Zinkblende mit Hilfe von Luft wird die eine Hälfte des Schwefels abgeschieden, die andere zu Schwefelsäure oxydiert.
5. Bei langsamer Oxydation des Wurtzits wird aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert.
6. Qualitativ läßt sich durch Destillation im Vakuum die Bildung von freiem Schwefel bei der Oxydation nachweisen, wenn man Zinkblende im Vakuum erhitzt, dann Luft einströmen läßt und wieder auspumpt.
7. Der Hauerit erleidet durch Oxydation an der Luft eine rasche Zersetzung, wobei der sämtliche Schwefel als solcher abgeschieden wird.
8. Aus diesem, vom Pyrit verschiedenen Verhalten, muß geschlossen werden, daß die chemische Konstitution des Hauerits anders ist als die des Pyrits; der Hauerit gehört nicht in die Pyritgruppe.

Lebenslauf.

Am 30. August 1889 wurde ich, Max Matzke, als Sohn des Fabrikbesitzers und Landwirts Reinhold Matzke und seiner Ehefrau Marie, geb. Steinborn, zu Spiegelmühle-Großgraben, Kreis Oels in Schlesien, geboren. Meine Eltern sind evangelischer Konfession. Von Ostern 1900 bis Ostern 1906 besuchte ich die evangelische Realschule II zu Breslau, die ich mit dem Einjährigfreiwilligenzeugnis verließ. Die Reifeprüfung legte ich auf der Oberrealschule zu Freiburg i. Schl. Ostern 1909 ab. Hierauf bezog ich die Universität Breslau, um Naturwissenschaften und Mathematik zu studieren. Hauptsächlich widmete ich mich dem Studium der Mineralogie und Chemie. Am 7. August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in das Fuß-Artillerie-Regiment von Dieskau (Schles.) Nr. 6 ein.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg †, Baumgartner, Beutell, Biltz, v. d. Borne, v. Braun, Buchner, Ehrlich, H. W. Fischer, Franz †, W. Herz, Hintze, Kühnemann, Kükenthal, Lummer, Pringsheim, Sachs, Schnee, Stern, Volz und Waetzmann.

Allen diesen Herren schulde ich aufrichtigen Dank.

Besonders ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. C. Hintze, für die freundliche Förderung meiner Studien, sowie für sein mir jederzeit bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

3 0112 072877902